

#4

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of:

V. ARCELLA et al.

Serial Number: 09/576,992

Filed: August 2, 2000



Group Art Unit: 1723

Examiner: --

For: MEMBRANES OF (PER)FLUORINATED AMORPHOUS POLYMERS

CLAIM TO PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

September 8, 2000

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Italian Patent Appln. No. MI 99 A 001153
Filed: May 25, 1999

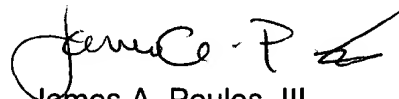
In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application and a verified English translation application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that Applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. §119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these documents.

In the event any fees are required, please charge our Deposit Account No. 01-2300.

Respectfully submitted,

ARENT FOX KINTNER PLOTKIN & KAHN, PLLC

A handwritten signature in black ink, appearing to read "James A. Poulos, III", with a stylized flourish at the end.

James A. Poulos, III
Attorney for Applicants
Registration No. 31,714

Atty. Docket No. 108910-00006

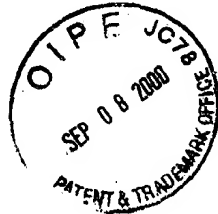
1050 Connecticut Avenue, N.W., Suite 600
Washington, D.C. 20036-5339
Tel: (202) 857-6000

POU:kg

Enclosure: Italian Priority Document (1)



MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO
DIREZIONE GENERALE DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI



INV. IND.

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per

N. MI99 A 001153

BEST AVAILABLE COPY

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito*

31 MAR 2000

Roma, li

IL DIRETTORE DELLA DIVISIONE

DI CARLO

[Handwritten signature]

I, ROSARIA CALDERARO
domiciled c/o SAMA PATENTS - Via G.B. Morgagni 2 - MILANO,
Italy, do hereby solemnly and sincerely declare:

1. THAT, I am thoroughly familiar with both the English and Italian languages, and
2. THAT the attached translation is a true translation into the English language of the certified copy of documents filed in the Italian Patent Office on May 25, 1999 (No. MI99 A 001153)

in the name of AUSIMONT S.p.A.

I further declare that all statements made herein of my knowledge are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment or both under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the U.S. patent application or any patent issued therefrom.

.....*Rosaria Calderaro*.....

MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT
GENERAL DIRECTION OF INDUSTRIAL PRODUCTION
CENTRAL PATENT OFFICE

Authentication of a copy of documents referring to the
application for a patent of the industrial invention
No. ~~MI99-A-001153~~

It is hereby declared that the attached
document is the true copy of the
original document filed together with
the above mentioned application for a
patent, the data of which result from
the enclosed filing minutes.

Rome, MARCH 31, 2000

Signed for the Director
of the Department

Eng. DI CARLO

S E A L

TO THE MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT
CENTRAL PATENT OFFICE - ROME
APPLICATION FOR INDUSTRIAL PATENT

A. APPLICANT (1)

applicant's code ☐ residence code ☐
1) Surname, name/company, type AUSIMONT S.p.A.
town, (prov.)/country MILANO identification code 0000000297390159
2) Surname, name/company, type
town, (prov.)/country identification code

B. REPRESENTATIVE:

representative's code ☐ prof. ref. no. ☐
Surname name SAMA DANIELE tax code no. 0000010441370151
Name of patent agency SAMA PATENTS
Address Via G.B. Morgagni no. 2 town MILANO post code 20129 (prov.) MI

C. ELECTIVE DOMICILE:

name
Address no. town post code (prov.)

D. TITLE:

proposed class (sect./cl./subcl.):
"MEMBRANES OF (PER)FLUORINATED AMORPHOUS POLYMERS"

E. DESIGNATED INVENTORS:

Surname, name Surname, name
1) 3)
2) 4)

F. PRIORITY:

priority code ☐
country type number date
1)
2)

G. AUTHORIZED CULTURE CENTRE FOR MICROBIOLOGICAL PROCESSES name:

H. SPECIAL NOTES:

DOCUMENTATION ATTACHED:

| | | | |
|--|-----------------|---|---|
| 1) <input checked="" type="checkbox"/> 2 | RES/YES | no <input checked="" type="checkbox"/> 26 | description with abstract and claims |
| 2) <input type="checkbox"/> | RES/YES | no <input type="checkbox"/> | drawing figures |
| 3) <input checked="" type="checkbox"/> 1 | RES/YES/NO | | power of attorney/reference to general power MI97A 001767 |
| 4) <input type="checkbox"/> | RES/YES/NO | | designation of inventor |
| 5) <input type="checkbox"/> | RES/YES/NO | no <input type="checkbox"/> | documents of ownership with Italian translations |
| 6) <input type="checkbox"/> | RES/YES/NO | | authorisation |
| 7) <input type="checkbox"/> | RES/YES/NO | | complete name of applicant |
| 8) receipt for payment of fee | <u>565.000=</u> | | date <u></u> |

Certified copy of this document required? YES/NO ☒ YES

COMPILED ON 25/05/1999 THE APPLICANT(S) p- AUSIMONT S.p.A.
CONTINUATION YES/NO ☒ NO SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

PROVINCIAL DEPT. IND. COMM. HANDICRAFT OF MILANO code 15
STATEMENT OF FILING: APPLICATION NO. MI99A 001153 Reg. A

Nineteen hundred and 99 day 25 of the month of MAY
The above mentioned applicant(s) has(have) presented to me, the undersigned, this application consisting of 00 additional pages for the granting of the above mentioned patent.

I. NOTES OF THE DELEGATE

THE DELEGATE

Official
stamp

THE REGISTRAR
E. GATTI

MEMBRANES OF (PER)FLUORINATED AMORPHOUS POLYMERS

ABSTRACT

Porous membranes of (per)fluorinated amorphous polymers having a porosity in the range 5-500 nm, preferably 20-100 nm, measured by an atomic force electronic microscope; the membrane pore average size distribution being narrow, about 80%-90% of the pores have a size ranging from minus 5 nm to plus 5 nm of the value of the distribution maximum peak.

Description of an industrial invention in the name of:

AUSIMONT S.p.A, of Italian nationality, with head office in
Milano, Piazzetta Maurilio Bossi, 3

* * * * *

The present invention relates to porous membranes of
amorphous fluoropolymers for separation processes.

Specifically, the invention relates to membranes having
improved porosity, in the range 5-500 nm, derived from
amorphous (per)fluorinated polymeric films having a flat or
cylindrical shape, and usable in separation processes such as
ultrafiltration, nanofiltration, in particular of non aqueous
solutions of organic solvents containing a solute, for example
a dissolved polymer. Another use is in the contactor field
wherein an aqueous liquid phase containing a dissolved gas,
for example O₂ or CO₂, is contacted with the membrane, through
which the gas permeation takes place allowing the control of
the gas concentration in the liquid phase.

The preparation of films and dense non porous membranes
of amorphous fluoropolymers obtained by dissolving an amor-
phous fluoropolymer in a solvent, filtering the solution and
then using the spin coating method to coat glass substrata
having a low thickness, is known in the prior art. This
procedure is described in the European Patent 416,528, wherein
as fluoropolymer an amorphous perfluorinated copolymer formed

of perfluoro-2,2-dimethyl-1,3-dioxole (PDD) in an amount between 30% and 99% by moles and of tetrafluoroethylene (TFE), is used. The obtained films have a substantially uniform thickness in the range 0.3-20 μm .

Dense membranes of this type have a chemical-structural porosity, pore size of about some Angstrom (about 10). See W.J. Davies and R.A. Pethrick, Eur. Polym. J. 30 (1994) 1289. These membranes can be used for the separation of a gas from a liquid. The productivity is rather good as regards the gas passing through the membrane. However for the membranes to be used in ultrafiltration processes or for contactors, an even improved productivity is desirable.

USP 4,948,851 describes articles obtained by the same amorphous perfluorinated copolymers of EP '528, specifically self-supported films having a thickness of about 100-400 μm , prepared by molding of the melted amorphous polymer. With these copolymers it is possible to prepare self-supported films by casting having a thickness of the order of 20-25 μm . The obtained films are dense and do not show porosity as above said, therefore they have the drawbacks mentioned in EP '528.

USP 5,051,114 describes films obtained by deposition from casting having a thickness of the order of 25 μm . Such films can be used supported on porous substrata to form composite membranes useful for enriching and/or separating gaseous

mixtures. In this patent selectivity values for the couple O_2/N_2 from 2.0 to 2.4 are reported, depending on the dioxole PDD content in the PDD/TFE copolymer. It is shown that by increasing the dioxole content, the oxygen permeability increases but the selectivity decreases. Further data relating to the selectivity to gases are given in the Chapter 22 of "Modern Fluoropolymers" (1997) by P.R. Resnick and W.H. Buck, wherein in the case of membranes of copolymers PDD/TFE in molar ratio 87:13 obtained from casting, a value of 5.0 for the couple CO_2/N_2 and 4.4 for the couple H_2/N_2 is mentioned. The membranes described in this patent, even though they have a good gas-permeability, have no porosity and therefore they have the drawbacks mentioned in EP '528.

In the Italian patent MI98A 001506 in the name of the Applicant the preparation of non porous manufactured articles of amorphous fluoropolymers formed of a copolymer of 2,2,4-trifluoro-5-trifluoromethoxy-1,3-dioxoles (TTD) with tetrafluoroethylene, is described. The obtained membranes are dense and asymmetric and have selectivity towards gases, optionally used on supports suitable for obtaining composite membranes. In order to obtain said membranes under the form of flat dense films the solution is deposited on a smooth flat support with a stratifying knife and the solvent is eliminated by thermal treatment at high temperature, as mentioned in said

patent. Tests carried out by the Applicant have shown that in order to obtain said selective membranes, thermal treatments at a temperature close to the boiling point of the used solvent and a subsequent treatment at a temperature near the amorphous polymer T_g , are used. In order to achieve the asymmetric membranes the phase inversion technique is used. According to this technique, after the solution deposition the support coated by the polymer is dipped into a coagulation bath maintained at a predefined temperature and formed of a non-solvent, preferably n-pentane. Such membranes show an improved selectivity in the gaseous separation, but since they have the layer effective to permeation with porosity of chemical-structural type (some Angstrom), they are not very suitable to be used as contactor membranes, for example for the control of the gas concentration in a liquid. Therefore also these membranes show the above mentioned drawbacks.

Polytetrafluoroethylene (PTFE) porous films (of the order of thousands of Angstrom) are commercially known, obtained by a complex lubricated extrusion process at high temperature, wherein the film porosity is induced by a complex stretching mechanical treatment of the extruded film. Films of this kind are known for example by GORETEX®. The membranes obtained from these products are used for ultrafiltration processes. The drawback of these membranes is that they are obtained with an

expensive and complex process from the processing point of view.

The need was therefore felt to have available films of (per)fluorinated amorphous polymers characterized by an improved porosity and obtainable by a cheap industrial process, without using the complex thermomechanical treatments used for the porous films based on foam PTFE available on the market.

The Applicant has surprisingly found that it is possible to obtain films and porous membranes of (per)fluorinated amorphous polymers suitable for ultrafiltration, nanofiltration processes and in the contactor field, not showing the prior art drawbacks.

An object of the invention are porous membranes of (per)-fluorinated amorphous polymers having a porosity in the range 5-500 nm, preferably 20-100 nm, determined by an atomic force electronic microscope.

The membrane pore average size distribution of the (per)fluorinated amorphous polymers of the invention is very narrow, about 80%-90% of the pores have a size ranging from minus 5 nm to plus 5 nm of the value of the distribution maximum peak. Generally the pore distributions are monodispersed for 80-90% close to the maximum peak value. For example, for a membrane having the distribution maximum peak close to about 60 nm, the pore sizes are for about 80-90% in

the range 55-65 nm.

The pore number for mm^2 in correspondence of the distribution maximum peak ranges for example from about 20 to 150.

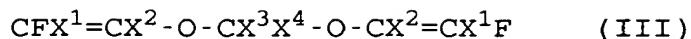
The porous membranes of (per)fluorinated amorphous polymers of the present invention are obtainable from copolymers of the following monomers:



wherein: Z is selected from F, R_f , OR_f , preferably OR_f ; R_f is a perfluoroalkyl radical $\text{C}_1\text{-C}_5$; X_1 and X_2 are selected from F and CF_3 ; Y_1 and Y_2 are selected from F, Cl, CF_3 , OR_f , preferably F.

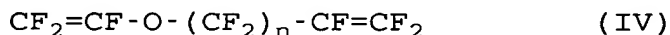
Also homopolymers of the monomers of structure (I) are usable.

Other amorphous (per)fluorinated polymers which can be used are those obtained from the cyclopolymerization of monomers having structure (II) with bisvinyloxymethanes having structure (III):



wherein X^1 and X^2 , equal to or different from each other, are F, Cl, preferably F; X^3 and X^4 , equal to or different from each other, are F or CF_3 . The copolymers of monomer (II) with monomers (III) show cyclic repeating units in the backbone. Said copolymers are described in EP 683,181 in the name of the Applicant, herein incorporated by reference. Also homopolymers of the monomers of structure (III) are usable.

Alternatively, other amorphous (per)fluorinated polymers which can be used in the present invention are those obtained by the cyclopolymerization of monomers having structure (II) with dienes having structure (IV):



wherein $n = 1-5$, preferably 1-2.

Also in this case copolymers showing cyclic repeating units, are obtained. Also homopolymers of the monomers of structure (IV) are usable. Said polymers are described in USP 4,910,276.

Also amorphous copolymers of the monomers having structure (I) and/or (III) and/or (IV) can be used.

The amount of one or more comonomers having structure (I), (III), (IV), is such as to bring to the production of amorphous (per)fluorinated polymers. The skilled in the field is able to easily determine the amount of such comonomers.

The copolymers obtained from the structures (I) and (II) wherein $Z=OR_f$ with $R_f=CF_3$, $X_1, X_2, Y_1, Y_2=F$, are particularly preferred for the present invention results. The dioxole percentage having structure (I) is generally in the range 40%-90% by moles, preferably 50%-85% by moles.

The dioxole class having structure (I) preferably used in the present invention is mentioned in EP 633,256; still more preferably 2,2,4-trifluoro-5-trifluoromethoxy-1,3-dioxole (TTD) is used.

The compounds having structure (II) used in the polymerization are tetrafluoroethylene, perfluoroalkylvinylethers (C_1-C_5), hexafluoropropene, chlorotrifluoroethylene, preferably tetrafluoroethylene (TFE) is used.

The films and membranes of the (per)fluorinated amorphous polymers of the invention are obtainable by a casting process comprising dissolving a copolymer derived from the above mentioned structures in a fluorinated solvent and effecting the solvent evaporation under specific operating conditions.

Specifically, the process for preparing the porous membranes of the present invention comprises the preparation at room temperature, generally in the range 15°C-25°C, of a solution of the amorphous polymer in a fluorinated solvent; the solution viscosity at 23°C being in the range 5-5,000 cP (centipoise), preferably 10-300 cP; then the solution is spread on

an inert support, preferably by a stratifying knife having a defined thickness; it is let evaporate at a constant temperature, preferably equal to the spreading one, lower than 10°C-45°C with respect to the solvent boiling temperature, preferably lower than 20°C-35°C, for a sufficient time to allow a slow solvent evaporation and the consequent formation inside the film of pores having the above mentioned sizes; said time being in the range of about 1-10 days, preferably 3-6 days.

The fluorinated solvent has generally a boiling temperature in the range 50°C-300°C, preferably 50°C-150°C, still more preferably 50°C-80°C.

Preferred conditions to carry out the invention process are those wherein the polymeric solution spreading and the solvent evaporation are carried out at a temperature in the range 10°C-40°C and using a dihydrofluoropolyether solvent as defined hereunder having a boiling temperature in the range 55°C-60°C.

Generally the polymer concentration in the solution is in the range 1-20% by weight, preferably 1-10% by weight.

With the invention process porous membranes are surprisingly and unexpectedly obtained, whose porosity ranges from 5 to 500 nm and depends on the selected operating conditions. Such porosity is remarkably higher than the porosity of the

prior art perfluorinated dense membranes, which only have a porosity of chemical-structural type, with pore size of about some Angstrom (about 10, see the comparative Examples).

Without to be bound to any theory, the Applicant keeps that the different pore sizes depend on various parameters, such as the solution vapour pressure at the spreading temperature and at the subsequent evaporation temperature, the polymer concentration in the solution which determines the casting solution viscosity.

As fluorinated solvents for the present invention casting process, (per)fluoropolyethers (Galden®, Fomblin®, Krytox®, Demnum®), dihydrofluoropolyethers (H-Galden®), fluorinated and perfluorinated ethers Fluorinert® (series FC and HFE) optionally containing one or more hydrogen atoms in the end groups, perfluoroalkanes, optionally containing nitrogen and/or oxygen atoms instead of one or more carbon atoms in the backbone, can be used. Generally all the solvents having a solubility parameter similar to that of the used amorphous polymer, are suitable.

The above mentioned (per)fluoropolyethers comprise one or more of the following units, statistically distributed along the chain, selected from: (C_3F_6O) , (C_2F_4O) , $(CFXO)$ wherein X is equal to F or CF_3 , $(CR_1R_2CF_2CF_2O)$ wherein R_1 equal to or different from R_2 is H, F, perfluoroalkyl C_1-C_3 .

In particular (per)fluoropolyethers containing the following units can be mentioned:

- a) $-O(C_3F_6O)_{m'}(CFXO)_{n'}$, wherein the units (C_3F_6O) and $(CFXO)$ are perfluorooxyalkylene units statistically distributed along the chain; m' and n' are integers such as to give products having boiling point generally in the range 60°C - 300°C , preferably 60°C - 150°C , and m'/n' is in the range 5-40, when n' is different from 0; X is equal to F or CF_3 ; n' can also be 0;
- b) $-O(C_2F_4O)_{p'}(CFXO)_{q'}-(C_3F_6O)_{t'}$, wherein p' , q' and t' are integers such as to give products having the boiling point mentioned in a), p'/q' ranges from 5 to 0.3, preferably from 2.7 to 0.5; t' can be 0 and $q'/(q'+p'+t')$ lower than or equal to 1/10 and the t'/p' ratio is from 0.2 to 6;
- c) $-(CR_1R_2CF_2CF_2O)_n$, wherein R_1, R_2 , equal to or different from each other are H, F, perfluoroalkyl C_1 - C_3 ; n is an integer such as to give products having the boiling point mentioned in a).

The (per)fluoropolyether end groups are selected from $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$, optionally containing one or two chlorine atoms, $-CF_2H$, $-CFHCF_3$.

The indicated fluoropolyethers are obtainable with the well known processes in the prior art, for example USP

3,665,041, USP 2,242,218, USP 3,715,378, USP 4,954,271 and the European patents EP 239,123, EP 148,482, WO 95/26218.

The hydrofluoropolyethers contain as end groups one or two end groups selected from $\text{-CF}_2\text{H}$, -CFHCF_3 . The boiling points for the solvents having hydrogenated end groups are preferably in the range 50°C - 250°C , still more preferably 50°C - 150°C .

Preferably in order to obtain the porous membranes of the present invention for the casting process as a solvent a dihydrofluoropolyether type b) is used, wherein t' is equal to 0, $\text{X}=\text{F}$ or CF_3 and both the end groups are $\text{-CF}_2\text{H}$. Preferably the boiling point is between 50°C and 80°C .

As a support for the polymer film spreading, glass/quartz, polymethylmethacrylate, polycarbonate, polyurethane, polystyrene, ceramic and metal supports, thermoplastic fluoropolymers, preferably glass and polyurethane, can for example be used.

The porous membranes of the present invention amorphous polymers can be used in separation processes such as ultrafiltration, nanofiltration, in particular of non aqueous solutions of organic solvents containing a solute, for example a dissolved polymer.

Due to the characteristics of high chemical resistance and hydrophobicity due to the (per)fluorinated structure of

the amorphous polymer of the invention, said membranes can be used as contactor membranes having an high productivity. As application of contactor membranes, purification of a fluid containing gaseous impurities put into contact with the side of a membrane, which can be in the supported or self-supported form, can be mentioned. For example in the semiconductor industry, contactor membranes can be used for obtaining ultrapure water free from dissolved gases. The gases to be eliminated, differently from the liquid, pass through the membrane allowing to obtain a purified liquid. Due to the polymer high chemical resistance the invention membranes can be used with aggressive liquids and/or gases.

Finally the porous membranes of the invention represent an alternative to the foam PTFE films used in the multilayer textile realization, known by GORETEX®, but obtainable with a simplified process from the industrial point of view.

The present invention will now be better illustrated by the following embodiment examples, which have a merely indicative purpose and not limitative of the scope of the invention itself.

EXAMPLES

EXAMPLE 1

The copolymer used in this Example, formed of 60% by moles of 2,2,4-trifluoro-5-trifluoromethoxy-1,3-dioxole (TTD)

and of 40% by moles of TFE, is prepared according to EP 633,257.

A solution of the above mentioned copolymer is prepared at room temperature in a hydrofluoropolyether solvent of type b) wherein t' is equal to 0, $X=F$ and both end groups are $-CF_2H$ and boiling point $55^\circ C$ (Galden® HT55). The solution having a polymer concentration equal to 10% by weight, is let under stirring for 2 days at room temperature, and is prepared by using a jar-rotor. The solution viscosity is 100 cP.

Then the polymeric film spreading is carried out on a glass sheet by operating at a temperature of $13^\circ C$ using a stratifying knife Braive Instruments, whose thickness is fixed at 250 μm .

The solution is then let evaporate for four days at a constant temperature of $13^\circ C$.

A symmetric membrane having a porous structure with pore average size equal to 34 nm is obtained. The pore distribution comprises values ranging from about 20 to 60 nm, about 90% of the pores has sizes in the range 30-38 nm. The pore number per mm^2 having a 34 nm size is about 20. The obtained membrane thickness is about 15 μm .

The pore size and number per mm^2 are determined by an atomic force electronic microscope.

Such membrane is characterized by permeability tests to

separated gaseous flows of O_2 , N_2 , CO_2 . The gas pressure is 5 Kg/cm².

The gas-permeability has been determined by thermostated volumetric cell at the temperature of 25°C and is expressed in Barrer:

$$1 \text{ Barrer} = (10^{-10} \text{ cm}^3 \times \text{cm}) / (\text{cm}^2 \times \text{cmHg} \times \text{sec})$$

The permeability value in the various tests is reported in Table 2. The data in the Table show that the invention membrane gives high permeability values and has no selectivity.

EXAMPLE 2

Example 1 was repeated but carrying out the polymeric film spreading on a glass sheet at a temperature of 24°C using a stratifying knife Braive Instruments, whose thickness is fixed at 250 µm.

The solution is then let evaporate for four days at a constant temperature of 24°C.

A symmetric membrane having a porous structure with pore average size equal to 40 nm is obtained. The pore distribution comprises values ranging from about 25 to 50 nm, about 90% of the pores has sizes in the range 38-42 nm. The pore number per mm² having a 40 nm size is about 90. The obtained membrane thickness is about 15 µm.

Such membrane is characterized by permeability tests to separated gaseous flows of O_2 , N_2 , CO_2 .

The gas-permeability has been determined by thermostated volumetric cell at the temperature of 25°C.

The permeability value in the various cases is reported in Table 2. The data in the Table show that the invention membrane gives high permeability values and has no selectivity.

EXAMPLE 3

Example 1 was repeated but carrying out the polymeric film spreading on a glass sheet at a temperature of 36°C using a stratifying knife Braive Instruments, whose thickness is fixed at 250 μm .

The solution is then let evaporate for four days at a constant temperature of 36°C.

A symmetric membrane having a porous structure with pore average size equal to 59 nm is obtained. The pore distribution comprises values ranging from about 40 to 100 nm, about 90% of the pores has sizes in the range 55-64 nm. The pore number per mm^2 having a 59 nm size is about 120 and represents 80% of the total of the pores. The obtained membrane thickness is about 15 μm .

Such membrane is characterized by permeability tests to separated gaseous flows of O_2 , N_2 , CO_2 .

The gas-permeability has been determined by thermostated volumetric cell at the temperature of 25°C and is reported in Table 2.

The data in the Table show that the invention membrane gives high permeability values and has no selectivity.

EXAMPLE 4

The copolymer used in this Example, formed of 80% by moles of 2,2,4-trifluoro-5-trifluoromethoxy-1,3-dioxole (TTD) and of 20% by moles of TFE, is prepared according to EP 633,257.

A solution of the above mentioned copolymer is prepared at room temperature in the perfluoropolyether solvent of Example 1. The solution having a polymer concentration equal to 10% by weight, is let under stirring for 2 days at room temperature, and is prepared by using a jar-rotor. The solution viscosity is 80 cP.

Then the polymeric film spreading is carried out on a glass sheet operating at a temperature of 18°C using a stratifying knife Braive Instruments, whose thickness is fixed at 250 μm .

The solution is then let evaporate for four days at a constant temperature of 18°C. A symmetric membrane having a porous structure with pore average size equal to 36 nm is obtained. The obtained membrane thickness is about 15 μm .

Such membrane is characterized by permeability tests to separated gaseous flows of O_2 , N_2 , CO_2 .

The permeability values in the various cases are reported

in Table 2. The data in the Table show that the invention membrane gives high permeability values and has no selectivity.

EXAMPLE 5 (comparative)

A solution of the copolymer of Example 1 is prepared, formed of 60% of TTD and of 40% by moles of TFE, in a Galden® solvent HT55. The copolymer concentration is equal to 10% by weight. The solution viscosity is 100 cP.

The solution is deposited at room temperature on a glass support by the stratifying knife of Example 1 having a defined thickness equal to 250 μm . Then the support with the just deposited polymer is dipped in a coagulation bath formed of n-pentane at a temperature of 20°C, obtained by cooling the coagulation bath with ice. In this way an asymmetric membrane is obtained according to the phase inversion technique described in the Italian patent MI98A 001506. The thickness of the obtained membrane is about 20 μm .

The so obtained membrane is characterized by permeability tests to separated gaseous flows of O_2 , N_2 , CO_2 . The data reported in Table 2 show that the membrane has a porosity of structural type, indeed the pore average sizes are of about 5 Å (0.5 nm). Furthermore the membrane of this Example is selective towards different gases. Furthermore from the data it results that the permeability is remarkably lower in comparison with the ones of the membranes of the invention.

In Table 1 the operating conditions of Examples 1-5 are reported and in Table 2 the gas-permeability values of the various Examples.

TABLE 1

| Example | TTD % moles | Solvent | Polymer Concentr. % by wt. | Operating Temperature (°C) |
|----------|----------------|-----------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 1 | 60 | GALDEN® HT55 | 10 | 13°C |
| 2 | 60 | GALDEN® HT55 | 10 | 24°C |
| 3 | 60 | GALDEN® HT55 | 10 | 36°C |
| 4 | 80 | GALDEN® HT55 | 10 | 18°C |
| 5 (comp) | 60 | GALDEN® HT55 | 10 | 20°C |

TABLE 2

| Example | Average Porosity (nm) | Permeability (Barrer) | | | Selectivity | |
|----------|-----------------------------|--------------------------|----------------|-----------------|--------------------------------|---------------------------------|
| | | O ₂ | N ₂ | CO ₂ | O ₂ /N ₂ | CO ₂ /N ₂ |
| 1 | 34 | 1500 | 1500 | 1500 | 1 | 1 |
| 2 | 40 | 9000 | 9000 | 9000 | 1 | 1 |
| 3 | 59 | 25000 | 25000 | 25000 | 1 | 1 |
| 4 | 36 | 3500 | 3500 | 3500 | 1 | 1 |
| 5 (comp) | 0.5 | 111 | 34.1 | 269 | 3.2 | 7.9 |

CLAIMS

1. Porous membranes of (per)fluorinated amorphous polymers having a porosity in the range 5-500 nm, preferably 20-100 nm, determined by an atomic force electronic microscope.
2. Porous membranes of (per)fluorinated amorphous polymers according to claim 1, wherein the membrane pore average size distribution is narrow, about the 80%-90% of the pores having a size ranging from minus 5 nm to plus 5 nm of the value of the distribution maximum peak.
3. Porous membranes of (per)fluorinated amorphous polymers according to claims 1-2 obtainable from the polymerization:

- A) polymers of one or more monomers having structure (II):



wherein: Y_1 and Y_2 are selected from F, Cl, CF_3 , OR_f

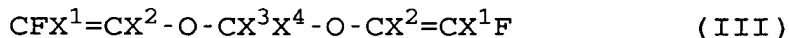
wherein R_f is a C_1 - C_5 perfluoroalkyl radical;

with one or more comonomers having the following structures:



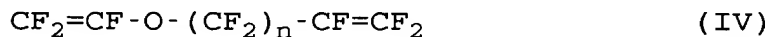
wherein: Z is selected from F, R_f, OR_f, preferably OR_f; R_f is a perfluoroalkyl radical C₁-C₅; X₁ and X₂ are selected from F and CF₃;

bisvinylloxymethanes having structure (III):



wherein X¹ and X², equal to or different from each other, are F, Cl, preferably F; X³ and X⁴, equal to or different from each other, are F or CF₃;

dienes having structure (IV):



wherein n = 1-5, preferably 1-2;

or

B) homopolymers of monomers having structure (I) or (III) or (IV);

C) copolymers of monomers having structure (I) or (III) or (IV).

4. Porous membranes of (per)fluorinated amorphous polymers according to claim 3, wherein the copolymer is derived from the structures (I) and (II) wherein Z=OR_f with R_f=CF₃, X₁, X₂, Y₁, Y₂=F.

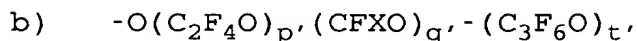
5. Porous membranes of (per)fluorinated amorphous polymers according to claims 3-4, wherein the dioxole percentage having structure (I) is in the range 40%-90% by moles, preferably 50%-85% by moles.

6. Porous membranes of (per)fluorinated amorphous polymers according to claims 3-5, wherein as dioxole having structure (I) 2,2,4-trifluoro-5-trifluoromethoxy-1,3-dioxole (TTD) is used.
7. Porous membranes of (per)fluorinated amorphous polymers according to claims 3-6, wherein the monomers having structure (II) are selected from tetrafluoroethylene, perfluoroalkylvinylethers (C_1-C_5), hexafluoropropene, chlorotrifluoroethylene, tetrafluoroethylene (TFE) is preferably used.
8. Process for obtaining the porous membranes of (per)fluorinated amorphous polymers according to claims 1-7, comprising:
 - the preparation at room temperature, in the range 15°C-25°C, of a solution of the amorphous polymer in a fluorinated solvent; the solution viscosity at 23°C being in the range 5-5.000 cP (centipoise), preferably 10-300 cP;
 - the solution is spread on an inert support, preferably by a stratifying knife having a defined thickness;
 - it is let evaporate at a constant temperature, preferably equal to that of the spreading, inferior of 10°C-45°C with respect to the solvent boiling temperature,

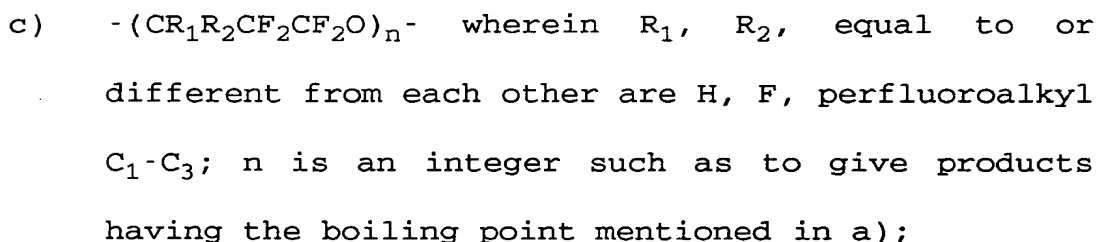
preferably inferior of 15°C-35°C, for such a time as to allow a slow evaporation of the solvent and the consequent formation inside the film of pores having the above mentioned sizes; said time being in the range from about 1 to 10 days, preferably 3-6 days.

9. A process according to claim 8, wherein the fluorinated solvent has preferably a boiling temperature in the range 50°C-300°C, preferably 50°C-150°C.
10. A process according to claims 8-9, wherein the polymer concentration in the solution is in the range 1-20% by weight, preferably 1-10% by weight.
11. A process according to claims 8-10, wherein the fluorinated solvent is selected from (per)fluoropolyethers (Galden®, Fomblin®, Krytox®, Demnum®), hydrofluoropolyethers (H-Galden®), fluorinated and perfluorinated ethers Fluorinert® (series FC and HFE) optionally containing one or more hydrogen atoms in the end groups, perfluoroalkanes.
12. A process according to claims 8-11, wherein the fluorinated solvent is selected from (per)fluoropolyethers containing the following units:
 - a) $-O(C_3F_6O)_{m'}(CFXO)_{n'}$, wherein the units (C_3F_6O) and $(CFXO)$ are perfluorooxyalkylene units statistically distributed along the chain; m' and n' are integers such as to give products having boiling point gene-

rally in the range 60°C-300°C, preferably 60°C-150°C, and m'/n' is in the range 5-40, when n' is different from 0; X is equal to F or CF_3 ; n' can also be 0;



wherein p' , q' and t' are integers such as to give products having the boiling point mentioned in a), p'/q' ranges from 5 to 0.3, preferably from 2.7 to 0.5; t' can be 0 and $q'/(q'+p'+t')$ lower than or equal to 1/10 and the t'/p' ratio is from 0.2 to 6;



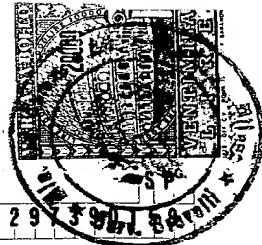
the end groups are selected from $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$, optionally containing one or two chlorine atoms, $-CF_2H$, $-CFHCF_3$.

13. A process according to claim 12, wherein the fluorinated solvent is dihydrofluoropolyether of type b) wherein t' is equal to 0, $X=F$ or CF_3 and both end groups are $-CF_2H$; the boiling point being in the range 50°C-80°C.
14. A process according to claims 8-13, wherein the polymeric solution spreading and the solvent evaporation are carried out at a temperature between 10°C and 40°C and using

a fluorinated solvent having a boiling temperature between 55°C and 60°C.

15. A process according to claims 8-14, wherein the support for the spreading of the polymeric film is selected from: glass/quartz, polymethylmethacrylate, polycarbonate, polyurethane, polystyrene, ceramic and metal supports, thermoplastic fluoropolymers, preferably glass and polyurethane.
16. Use of the porous membranes of (per)fluorinated amorphous polymers according to claims 1-7 in separation processes such as ultrafiltration, nanofiltration and as contactor membranes.

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA, COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA
DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO



A. RICHIEDENTE (I)

AUSIMONT S.p.A.

1) Denominazione

Residenza

MILANO

codice

000000329

2) Denominazione

Residenza

codice

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome e nome

SAMA DANIELE

cod. fiscale

0000010441370151

denominazione studio di appartenenza

SAMA PATENTS

via

G.B. MORGAGNI

n.

2

città MILANO

cap

20129

(prov) MI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via

n.

città

cap

(prov)

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci)

gruppo/sottogruppo

"MEMBRANE DI POLIMERI AMORFI (PER) FLUORURATI"

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA

N° PROTOCOLLO

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1)

3)

2)

4)

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R

SCIoglimento RISERVE

Data

N° Protocollo

1)

2)

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICROORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI



DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1)

PROV

n. pag.

26

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)

Doc. 2)

PROV

n. tav.

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)

Doc. 3)

RIS

lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale

Doc. 4)

RIS

designazione inventore

Doc. 5)

RIS

documenti di priorità con traduzione in italiano

Doc. 6)

RIS

autorizzazione o atto di cessione

Doc. 7)

8) attestati di versamento, totale lire

CINQUECENTOSESSANTACINQUE MILA =

obbligatorio

COMPILATO IL 25 05 1999

FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I)

P. AUSIMONT S.p.A.

CONTINUA S/NO NO

SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA S/NO SI

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI

MILANO

codice

15

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI99A 001153

Reg. A

L'anno millenovecento

NOVANTANOVE

il giorno

VENTICINQUE

del mese di

MAGGIO

Il (I) richiedente (I) sopraindicato (I) ha (hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. 00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIO ROGANTE

IL DEPOSITANTE

timbro
dell'ufficio

L'UFFICIALE ROGANTE

E. GATTI

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

MI 99 A 001 153

REG. A

DATA DI DEPOSITO

25/05/1999 AF 2068/031

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

/ /

D. TITOLO

MEMBRANE DI POLIMERI AMORFI (PER)FLUORURATI

L. RIASSUNTO

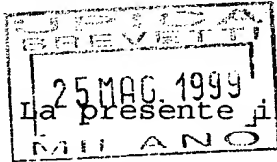
MEMBRANE POROSE DI POLIMERI AMORFI (PER)FLUORURATI AVENTI UNA POROSITÀ COMPRESA TRA 5 E 500 nm, PREFERIBILMENTE TRA 20 E 100 nm, DETERMINATA MEDIANTE UN MICROSCOPIO ELETTRONICO A FORZA ATOMICA; LA DISTRIBUZIONE DELLA DIMENSIONE MEDIA DEI PORI DELLE MEMBRANE ESSENDO STRETTA, CIRCA 80%-90% DEI PORI HANNO UNA DIMENSIONE CHE VARIA TRA MENO 5 nm E PIÙ 5 nm DEL VALORE DEL PICCO MASSIMO DELLA DISTRIBUZIONE.

M. DISEGNO



Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

AUSIMONT S.p.A, di nazionalità italiana, con sede in Milano,
Piazzetta Maurilio Bossi, 3



* * * * *

MI 99 A 001 153

La presente invenzione si riferisce a membrane porose di fluoropolimeri amorfi per processi di separazione.

In particolare, l'invenzione riguarda membrane con porosità migliorata, compresa tra 5 e 500 nm, derivate da film polimerici (per)fluorurati amorfi di forma piana o cilindrica, e utilizzabili in processi di separazione quali ultrafiltrazione, nanofiltrazione, in particolare di soluzioni non acquose di solventi organici contenenti un soluto, ad esempio un polimero disciolto. Un'altra applicazione è nel campo dei contactors dove una fase liquida acquosa contenente un gas disciolto, ad esempio O_2 o CO_2 , è posta a contatto con la membrana, attraverso la quale avviene la permeazione del gas consentendo il controllo della concentrazione del gas nella fase liquida.

E' nota nell'arte la preparazione di film e membrane dense, non porose di fluoropolimeri amorfi ottenute dissolvendo un fluoropolimero amorfo in un solvente, filtrando la soluzione ed in seguito utilizzando la tecnica di spin coating per rivestire substrati vetrosi a basso spessore. Questa procedura è descritta nel brevetto europeo EP 416.528, dove come fluoropolimero viene impiegato un copolimero perfluorurato amorfo

costituito da perfluoro-2,2-dimetil-1,3-diossolo (PDD) in
quantità compresa tra il 30% e 99% in moli e da tetrafluoroetilene (TFE). I film ottenuti hanno spessore sostanzialmente uniforme compreso tra 0,3 e 20 μm .

Membrane dense di questo tipo hanno una porosità di tipo chimico-strutturale, dimensione dei pori dell'ordine di alcuni Angstrom (circa 10). Si veda W.J. Davies and R.A. Pethrick, Eur. Polym. J. 30 (1994) 1289. Queste membrane possono essere utilizzate per la separazione di un gas da un liquido. La produttività è abbastanza buona per quanto riguarda il gas che passa attraverso la membrana. Tuttavia per le membrane da utilizzarsi nei processi di ultrafiltrazione o per contactors è desiderabile una produttività ancora migliorata.

Il brevetto USA 4.948.851 descrive articoli ottenuti dagli stessi copolimeri perfluorurati amorfi del brevetto EP '528, in particolare film autosupportati di spessore dell'ordine di 100-400 μm , preparati per stampaggio del polimero amorfo fuso. Con questi copolimeri è possibile preparare film autosupportati via soluzione con spessore dell'ordine di 20-25 μm . I film ottenuti sono densi e non presentano porosità come detto sopra, pertanto hanno gli svantaggi indicati nel brevetto EP '528.

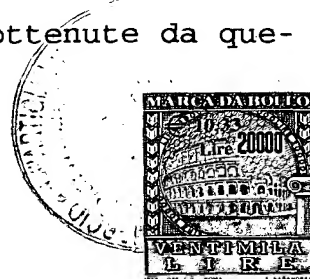
Il brevetto USA 5.051.114 descrive film ottenuti per deposizione da soluzione aventi uno spessore dell'ordine di 25 μm . Tali film possono essere utilizzati supportati su sub-

strati porosi per formare membrane composite utili per l'arricchimento e/o separazione di miscele gassose. In questo brevetto vengono riportati valori di selettività per la coppia O_2/N_2 da 2,0 a 2,4, a seconda del contenuto di diossolo PDD nel copolimero PDD/TFE. Viene mostrato che all'aumentare del contenuto di diossolo, aumenta la permeabilità dell'ossigeno ma diminuisce la selettività. Ulteriori dati che riguardano la selettività ai gas vengono forniti nel capitolo 22 di P.R. Resnick e W.H. Buck in "Modern Fluoropolymers" (1997), dove in caso di membrane di copolimeri PDD/TFE in rapporto molare 87:13 ottenute da soluzione, viene indicato un valore di 5,0 per la coppia CO_2/N_2 e 4,4 per la coppia H_2/N_2 . Le membrane descritte in questo brevetto pur avendo una buona permeabilità ai gas, non hanno porosità e pertanto hanno gli svantaggi indicati nel brevetto EP '528.

Nel brevetto italiano MI98A 001506 a nome della Richiedente viene descritta la preparazione di manufatti non porosi di fluoropolimeri amorfi costituiti da un copolimero del 2,2,4-trifluoro-5-trifluorometossi-1,3-diossoli (TTD) con tetrafluoroetilene. Le membrane ottenute sono dense e asimmetriche ed hanno selettività verso i gas, opzionalmente utilizzate su supporti opportuni per l'ottenimento di membrane composite. Per realizzare tali membrane sotto forma di pellicole dense piane si deposita la soluzione su un supporto piano regolare con un coltello stratificatore e si elimina il solvente per

trattamento termico ad alta temperatura, come indicato in detto brevetto. Prove effettuate dalla Richiedente hanno mostrato che per ottenere dette membrane selettive, si utilizzano trattamenti termici ad una temperatura vicina al punto di ebollizione del solvente impiegato ed un successivo trattamento a temperatura vicina alla Tg del polimero amorfo. Per realizzare le membrane asimmetriche si impiega la tecnica di inversione di fase. Secondo questa tecnica, dopo la deposizione della soluzione il supporto rivestito dal polimero viene immerso in un bagno di coagulo mantenuto ad una temperatura prestabilita e costituito da un non-solvente, preferibilmente n-pentano. Tali membrane presentano una selettività migliorata nella separazione gassosa, ma avendo lo strato efficace alla permeazione con porosità di tipo chimico-strutturale (alcuni Angstrom), sono poco adatte all'utilizzo come membrane per contactors, ad esempio per il controllo della concentrazione di un gas in un liquido. Pertanto anche queste membrane presentano gli svantaggi sopra indicati.

Sono noti in commercio film porosi (dell'ordine delle migliaia di Angstrom) di politetrafluoroetilene (PTFE), ottenuti mediante un complesso processo di estrusione lubrificata ad alta temperatura, in cui la porosità del film è indotta attraverso un complesso trattamento meccanico di stretching (stiro) del film estruso. Film di questo tipo sono noti, ad esempio con il marchio GORETEX®. Le membrane ottenute da que-



sti prodotti sono utilizzate per processi di ultrafiltrazione. Lo svantaggio di queste membrane è che sono ottenute con un processo costoso e complesso dal punto di vista del processing.

Era pertanto sentita l'esigenza di avere disponibili film di polimeri amorfi (per)fluorurati caratterizzati da una porosità migliorata e ottenibili mediante un processo industriale economico, senza ricorrere ai complessi trattamenti termomeccanici utilizzati per i film porosi a base di PTFE espanso in commercio.

La Richiedente ha sorprendentemente trovato che è possibile ottenere film e membrane porose di polimeri amorfi (per)fluorurati che sono adatti per processi di ultrafiltrazione, nanofiltrazione e nel campo dei contactors, non presentando gli svantaggi dell'arte nota.

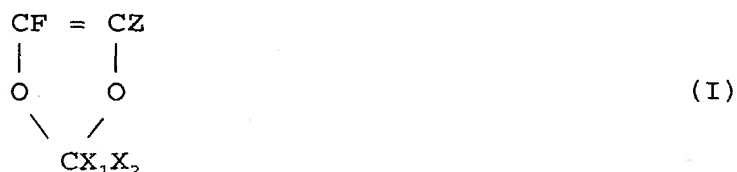
Costituiscono un oggetto dell'invenzione membrane porose di polimeri amorfi (per)fluorurati aventi una porosità compresa tra 5 e 500 nm, preferibilmente tra 20 e 100 nm, determinata mediante un microscopio elettronico a forza atomica.

La distribuzione della dimensione media dei pori delle membrane di polimeri amorfi (per)fluorurati dell'invenzione è molto stretta, circa 80%-90% dei pori hanno una dimensione che varia tra meno 5 nm e più 5 nm del valore del picco massimo della distribuzione. In generale le distribuzioni dei pori sono monodisperse per l'80-90% intorno al valore del picco

massimo. Per esempio, per una membrana avente il picco massimo della distribuzione intorno a circa 60 nm, le dimensioni dei pori sono per circa l'80-90% comprese tra 55 e 65 nm.

Il numero di pori per mm² in corrispondenza del picco massimo della distribuzione varia ad esempio tra circa 20 e 150.

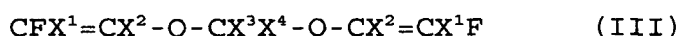
Le membrane porose di polimeri amorfi (per)fluorurati della presente invenzione sono ottenibili da copolimeri dei seguenti monomeri:



in cui: Z è scelto tra F, R_f, OR_f, preferibilmente OR_f; R_f è un radicale perfluoroalchilico C₁-C₅; X₁ e X₂ sono scelti tra F e CF₃; Y₁ e Y₂ sono scelti tra F, Cl, CF₃, OR_f, preferibilmente F.

Sono utilizzabili anche omopolimeri dei monomeri di struttura (I).

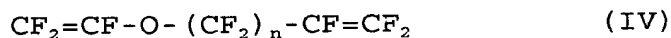
Altri polimeri (per)fluorurati amorfi che possono essere utilizzati sono quelli ottenuti dalla ciclopolimerizzazione di monomeri aventi struttura (II) con bisvinilossimetani aventi struttura (III):



in cui X¹ e X², uguali o differenti tra di loro, sono F, Cl,

preferibilmente F; X^3 e X^4 , uguali o differenti tra di loro, sono F o CF_3 . I copolimeri dei monomeri (II) con i monomeri (III) presentano unità ripetitive cicliche nel backbone. Detti copolimeri sono descritti nel brevetto EP 683.181 a nome della Richiedente, qui incorporato integralmente per riferimento. Sono utilizzabili anche omopolimeri dei monomeri di struttura (III).

In alternativa, altri polimeri (per)fluorurati amorfi che possono essere utilizzati nella presente invenzione sono quelli ottenuti dalla ciclopolimerizzazione di monomeri aventi struttura (II) con dieni aventi struttura (IV):



dove $n = 1-5$, preferibilmente 1-2.

Anche in questo caso si ricavano copolimeri che presentano unità ripetitive cicliche. Sono utilizzabili anche omopolimeri dei monomeri di struttura (IV). Detti polimeri sono descritti nel brevetto US 4.910.276.

Si possono utilizzare anche copolimeri amorfi dei monomeri aventi struttura (I) e/o (III) e/o (IV).

La quantità di uno o più comonomeri aventi struttura (I), (III), (IV), è tale da portare alla produzione di polimeri (per)fluorurati amorfi. L'esperto nel ramo è in grado di determinare facilmente la quantità di tali comonomeri.

Particolarmente preferiti ai fini dei risultati della presente invenzione sono i copolimeri ottenuti dalle strutture

(I) e (II) in cui $Z=OR_f$ con $R_f=CF_3$, $X_1, X_2, Y_1, Y_2=F$. La percentuale di diossolo avente struttura (I) è generalmente compresa tra il 40% e 90% in moli, preferibilmente tra il 50% e 85% in moli.

La classe di diossoli aventi struttura (I) utilizzati preferibilmente nella presente invenzione è indicata nel brevetto europeo EP 633.256; ancora più preferibilmente viene impiegato il 2,2,4-trifluoro-5-trifluorometossi-1,3-diossolo (TTD).

I composti aventi struttura (II) utilizzati nella polimerizzazione sono tetrafluoroetilene, perfluoroalchilvinileteri (C_1-C_5), esafluoropropene, clorotrifluoroetilene, preferibilmente viene impiegato il tetrafluoroetilene (TFE).

I film e le membrane dei polimeri amorfi (per)fluorurati dell'invenzione sono ottenibili con un processo di casting che comprende il dissolvimento di un copolimero derivato dalle strutture sopra indicate in un solvente fluorurato ed effettuando l'evaporazione del solvente sotto particolari condizioni operative.

In particolare, il processo per preparare le membrane porose della presente invenzione comprende la preparazione a temperatura ambiente, in genere compresa tra 15-25°C, di una soluzione del polimero amorfo in un solvente fluorurato; la viscosità della soluzione a 23°C essendo compresa tra 5 e 5000 cP (centipoise), preferibilmente 10-300 cP; in seguito



la soluzione viene stesa su un supporto inerte, preferibilmente con un coltello stratificatore a spessore definito; si lascia evaporare a temperatura costante, preferibilmente uguale a quella di stesura, inferiore di 10-45°C rispetto alla temperatura di ebollizione del solvente, preferibilmente inferiore di 20-35°C, per un periodo di tempo tale da consentire una lenta evaporazione del solvente e la conseguente formazione all'interno del film di pori aventi le dimensioni sopra indicate; detto periodo di tempo essendo compreso tra circa 1 e 10 giorni, preferibilmente tra 3 e 6 giorni.

Il solvente fluorurato ha generalmente una temperatura di ebollizione compresa tra 50 e 300°C, preferibilmente tra 50 e 150°C, ancora più preferibilmente tra 50 e 80°C.

Condizioni preferite per effettuare il processo dell'invenzione sono quelle in cui la stesura della soluzione polimerica e l'evaporazione del solvente vengono effettuate a temperatura tra 10°C e 40°C ed utilizzando un solvente diidrofluoropolietereo come sotto definito avente temperatura di ebollizione tra 55 e 60°C.

In genere la concentrazione di polimero nella soluzione è compresa tra 1 e 20% in peso, preferibilmente tra 1 e 10% in peso.

Con il processo dell'invenzione si ottengono sorprendentemente e inaspettatamente membrane porose la cui porosità varia tra 5 e 500 nm e dipende dalle condizioni operative

scelte. Tale porosità è considerevolmente superiore alla porosità delle membrane dense perfluorurate dell'arte nota, le quali posseggono soltanto una porosità di tipo chimico-strutturale, con dimensione dei pori dell'ordine di alcuni Angstrom (circa 10, si vedano gli esempi di confronto).

Senza volerci vincolare ad alcuna teoria, la Richiedente ritiene che le diverse dimensioni dei pori dipendano da molteplici parametri, quali la tensione di vapore della soluzione alla temperatura di stesura ed alla temperatura di evaporazione successiva, la concentrazione del polimero nella soluzione che determina la viscosità della soluzione di casting.

Come solventi fluorurati per il processo di casting della presente invenzione possono essere utilizzati (per)fluoropolietteri (Galden®, Fomblin®, Krytox®, Demnum®), diidrofluoropolietteri (H-Galden®), eteri fluorurati e perfluorurati Fluorinert® (serie FC e HFE) opzionalmente contenenti uno o più atomi di idrogeno nei terminali, perfluoroalcani, opzionalmente contenenti atomi di azoto e/o ossigeno al posto di uno o più atomi di carbonio nella catena principale. In generale sono adatti tutti i solventi che hanno un parametro di solubilità simile a quello del polimero amorfo impiegato.

I (per)fluoropolietteri sopra citati comprendono una o più delle seguenti unità, distribuite statisticamente lungo la catena, scelte fra: (C_3F_6O) , (C_2F_4O) , $(CFXO)$ in cui X è uguale ad

F o CF₃, (CR₁R₂CF₂CF₂O) in cui R₁ uguale o diverso da R₂ è H, F, perfluoroalchile C₁-C₃.

Si possono citare in particolare (per)fluoropolietieri contenenti le seguenti unità:

- a) $-O(C_3F_6O)_{m'}(CFXO)_n-$ dove l'unità (C₃F₆O) e (CFXO) sono unità perfluoroossialchileniche statisticamente distribuite lungo la catena; m' ed n' sono interi tali da dare prodotti con punto di ebollizione in generale fra 60° e 300°C, preferibilmente 60-150°C, e m'/n' è compreso fra 5 e 40, quando n' è diverso da 0; X è uguale a F o CF₃; n' potendo anche essere 0;
- b) $-O(C_2F_4O)_{p'}(CFXO)_{q'}-(C_3F_6O)_t-$ dove p', q' e t' sono interi tali da dare prodotti con il punto di ebollizione indicato in a), p'/q' varia fra 5 e 0,3, preferibilmente 2,7-0,5; t' potendo essere 0 e q'/(q'+p'+t') minore o uguale 1/10 e il rapporto t'/p' è da 0,2 a 6;
- c) $-(CR_1R_2CF_2CF_2O)_n-$ in cui R₁, R₂, uguali o diversi tra loro sono H, F, perfluoroalchile C₁-C₃; n è un intero tale da dare prodotti con il punto di ebollizione indicato in a).

I terminali dei (per)fluoropolietieri sono scelti fra -CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇, opzionalmente contenenti uno o due atomi di cloro, -CF₂H, -CFHCF₃.

I fluoropolietieri indicati sono ottenibili con i processi ben noti nell'arte, ad esempio i brevetti USA 3.665.041, 2.242.218, 3.715.378, 4.954.271 e i brevetti euro-



pei EP 239.123, EP 148.482, WO 95/26218.

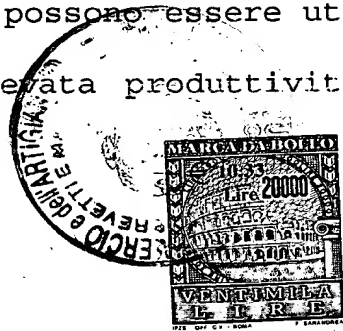
Gli idrofluoropolietieri contengono come terminali uno o due terminali scelti tra $-CF_2H$, $-CFHCF_3$. I punti di ebollizione per i solventi aventi terminali idrogenati sono preferibilmente compresi tra 50 e 250°C, ancora più preferibilmente tra 50 e 150°C.

Preferibilmente per ottenere le membrane porose della presente invenzione per il processo di casting si utilizza come solvente un diidrofluoropolietere di tipo b) in cui t' è uguale a 0, $X=F$ o CF_3 , ed entrambi i terminali sono $-CF_2H$. Preferibilmente il punto di ebollizione è tra 50 e 80°C.

Come supporto per la stesura del film polimerico possono essere utilizzati ad esempio: vetro/quarzo, polimetilmetacrilato, policarbonato, poliuretano, polistirene, supporti ceramici e metallici, fluoropolimeri termoplastici, preferibilmente vetro e poliuretano.

Le membrane porose di fluoropolimeri amorfi della presente invenzione possono essere utilizzate in processi di separazione quali ultrafiltrazione, nanofiltrazione, in particolare di soluzioni non acquose di solventi organici contenenti un soluto, ad esempio un polimero disciolto.

Per le caratteristiche di elevata resistenza chimica e idrofobicità dovute alla struttura (per)fluorurata del polimero amorfo dell'invenzione, dette membrane possono essere utilizzate come "membrane contactors" ad elevata produttività.



Come applicazione di "membrane contactors" si può citare la purificazione di un fluido contenente impurezze gassose messo in contatto con un lato della membrana, che può essere sotto forma supportata o autosupportata. Ad esempio nell'industria dei semiconduttori, "membrane contactors" possono essere impiegate per ottenere acqua ultrapura esente da gas disciolti. I gas da eliminare, a differenza del liquido, passano attraverso la membrana permettendo di ottenere un liquido purificato. Per l'elevata resistenza chimica del polimero le membrane dell'invenzione possono essere impiegate con liquidi e/o gas aggressivi.

Infine le membrane porose dell'invenzione rappresentano un'alternativa ai film di PTFE espanso utilizzati nella realizzazione di tessuti multistrato, noti con il marchio GORETEX®, ma ottenibili con un processo semplificato dal punto di vista industriale.

La presente invenzione verrà ora meglio illustrata dai seguenti esempi di realizzazione, i quali hanno funzione puramente indicativa e non limitativa per la portata dell'invenzione stessa.

ESEMPI

Esempio 1

Il copolimero utilizzato in questo esempio, costituito dal 60% in moli di 2,2,4-trifluoro-5-trifluorometossi-1,3-diossido (TTD) e dal 40% in moli di TFE, viene preparato

secondo l'insegnamento del brevetto europeo EP 633.257.

Si prepara a temperatura ambiente una soluzione del copolimero sopra indicato in un solvente idrofluoropolietere di tipo b) in cui t' è uguale a 0, $X=F$ ed entrambi i terminali sono $-CF_2H$ e punto di ebollizione $55^\circ C$ (Galden® HT55). La soluzione, avente una concentrazione di polimero pari al 10% in peso, viene lasciata sotto agitazione per 2 giorni a temperatura ambiente, e viene preparata utilizzando un giragiare. La viscosità della soluzione risulta di 100 cP.

In seguito si effettua la stesura del film polimerico su una lastra di vetro operando ad una temperatura di $13^\circ C$ utilizzando un coltello stratificatore Braive Instruments, il cui spessore è fissato a $250 \mu m$.

La soluzione viene quindi lasciata evaporare per quattro giorni a temperatura costante di $13^\circ C$.

Si ottiene una membrana simmetrica a struttura porosa con dimensione media dei pori uguale a 34 nm. La distribuzione dei pori comprende valori che vanno da circa 20 a 60 nm, circa il 90% dei pori ha dimensione comprese tra 30 e 38 nm. Il numero dei pori per mm^2 aventi dimensione di 34 nm è circa 20. Lo spessore della membrana ottenuta è di circa $15 \mu m$.

La dimensione e il numero dei pori per mm^2 sono determinati mediante un microscopio elettronico a forza atomica.

Tale membrana viene caratterizzata mediante prove di permeabilità a flussi gassosi separati di O_2 , N_2 , CO_2 . La pressio-



ne dei gas è di 5 Kg/cm².

La permeabilità ai gas è stata determinata mediante cella volumetrica termostata alla temperatura di 25°C e viene espressa in Barrer:

$$1 \text{ Barrer} = (10^{-10} \text{ cm}^3 \times \text{cm}) / (\text{cm}^2 \times \text{cmHg} \times \text{sec})$$

Il valore di permeabilità nei vari test è riportato in Tabella 2. I dati in Tabella dimostrano che la membrana dell'invenzione dà valori elevati di permeabilità e non ha selettività.

Esempio 2

E' stato ripetuto l'esempio 1 ma effettuando la stesura del film polimerico su lastra di vetro ad una temperatura di 24°C utilizzando un coltello stratificatore Braive Instruments, il cui spessore è fissato a 250 µm.

La soluzione viene quindi lasciata evaporare per quattro giorni a temperatura costante di 24°C.

Si ottiene una membrana simmetrica a struttura porosa con dimensione media dei pori uguale a 40 nm. La distribuzione dei pori comprende valori che vanno da circa 25 a 50 nm, circa il 90% dei pori ha dimensione comprese tra 38 e 42 nm. Il numero dei pori per mm² aventi dimensione di 40 nm è circa 90. Lo spessore della membrana ottenuta è di circa 15 µm.

Tale membrana viene caratterizzata mediante prove di permeabilità a flussi gassosi separati di O₂, N₂, CO₂.

La permeabilità ai gas è stata determinata mediante cella

volumetrica termostata alla temperatura di 25°C.

Il valore di permeabilità nei vari casi è riportato in Tabella 2. I dati in Tabella dimostrano che la membrana dell'invenzione dà valori elevati di permeabilità e non ha selettività.

Esempio 3

E' stato ripetuto l'esempio 1 ma effettuando la stesura del film polimerico su lastra di vetro ad una temperatura di 36°C utilizzando un coltello stratificatore Braive Instruments, il cui spessore è fissato a 250 μm .

La soluzione viene quindi lasciata evaporare per quattro giorni a temperatura costante di 36°C.

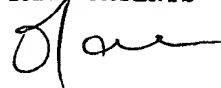
Si ottiene una membrana simmetrica a struttura porosa con dimensione media dei pori uguale a 59 nm. La distribuzione dei pori comprende valori che vanno da circa 40 a 100 nm, circa il 90% dei pori ha dimensione comprese tra 55 e 64 nm. Il numero dei pori per mm^2 aventi dimensione di 59 nm è circa 120 e rappresenta l'80% del totale dei pori. Lo spessore della membrana ottenuta è di circa 15 μm .

Tale membrana viene caratterizzata mediante prove di permeabilità a flussi gassosi separati di O_2 , N_2 , CO_2 .

La permeabilità ai gas è stata determinata mediante cella volumetrica termostata alla temperatura di 25°C ed è riportata in Tabella 2.

I dati in Tabella dimostrano che la membrana dell'invenzione dà valori elevati di permeabilità e non ha selettività.



**Esempio 4**

Il copolimero utilizzato in questo esempio, costituito dall'80% in moli di 2,2,4-trifluoro-5-trifluorometossi-1,3-diossolo (TTD) e dal 20% in moli di TFE, viene preparato secondo l'insegnamento del brevetto europeo EP 633.257.

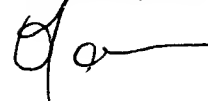
Si prepara a temperatura ambiente una soluzione del copolimero sopra indicato nel solvente perfluoropolietereo dell'esempio 1. La soluzione, avente una concentrazione di polimero pari al 10% in peso, viene lasciata sotto agitazione per 2 giorni a temperatura ambiente, e viene preparata utilizzando un giragiare. La viscosità della soluzione risulta di 80 cP.

In seguito si effettua la stesura del film polimerico su una lastra di vetro operando ad una temperatura di 18°C utilizzando un coltello stratificatore Braive Instruments, il cui spessore è fissato a 250 μm .

La soluzione viene quindi lasciata evaporare per quattro giorni a temperatura costante di 18°C. Si ottiene una membrana simmetrica a struttura porosa con dimensione media dei pori uguale a 36 nm. Lo spessore della membrana ottenuta è di circa 15 μm .

Tale membrana viene caratterizzata mediante prove di permeabilità a flussi gassosi separati di O_2 , N_2 , CO_2 .

I valori di permeabilità nei vari casi sono riportati in Tabella 2. I dati in Tabella dimostrano che la membrana dell'invenzione dà valori elevati di permeabilità e non ha selettività.

**Esempio 5 (di confronto)**

Viene preparata una soluzione del copolimero dell'esempio 1, costituito da 60% di TTD e dal 40% in moli di TFE, in un solvente Galden® HT55. La concentrazione del copolimero è pari al 10% in peso. La viscosità della soluzione risulta di 100 cP.

La soluzione viene depositata a temperatura ambiente su un supporto di vetro mediante il coltello stratificatore dell'esempio 1 a spessore definito pari a 250 μm . In seguito il supporto con il polimero appena depositato viene immerso in un bagno di coagulo costituito da n-pentano ad una temperatura di 20°C, ottenuta raffreddando il bagno di coagulo con ghiaccio. In questo modo una membrana asimmetrica viene ottenuta secondo la tecnica di inversione di fase descritta nel brevetto italiano MI98A 001506. Lo spessore della membrana ottenuta è di circa 20 μm .

La membrana così ottenuta viene caratterizzata mediante prove di permeabilità a flussi gassosi separati di O_2 , N_2 , CO_2 . I dati riportati in Tabella 2 dimostrano che la membrana ha una porosità di tipo strutturale, infatti le dimensioni medie dei pori sono di circa 5 Å (0,5 nm). Inoltre la membrana di questo esempio è selettiva nei confronti dei diversi gas. Dai dati si osserva inoltre che la permeabilità è notevolmente inferiore rispetto alle membrane dell'invenzione.

In Tabella 1 sono riportate le condizioni operative negli

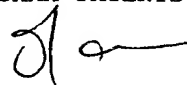
esempi 1-5 ed in Tabella 2 i valori di permeabilità ai gas dei vari esempi.

TABELLA 1

| Esempio | TTD % moli | Solvente | Concentr. polimero % in peso | Temperatura operativa (°C) |
|---------|---------------|-----------------|------------------------------------|----------------------------------|
| 1 | 60 | GALDEN® HT55 | 10 | 13°C |
| 2 | 60 | GALDEN® HT55 | 10 | 24°C |
| 3 | 60 | GALDEN® HT55 | 10 | 36°C |
| 4 | 80 | GALDEN® HT55 | 10 | 18°C |
| 5 (cfr) | 60 | GALDEN® HT55 | 10 | 20°C |

TABELLA 2

| Esempio | Porosità media (nm) | Permeabilità (Barrer) | | | Selettività | |
|---------|---------------------------|--------------------------|----------------|-----------------|--------------------------------|---------------------------------|
| | | O ₂ | N ₂ | CO ₂ | O ₂ /N ₂ | CO ₂ /N ₂ |
| 1 | 34 | 1500 | 1500 | 1500 | 1 | 1 |
| 2 | 40 | 9000 | 9000 | 9000 | 1 | 1 |
| 3 | 59 | 25000 | 25000 | 25000 | 1 | 1 |
| 4 | 36 | 3500 | 3500 | 3500 | 1 | 1 |
| 5 (cfr) | 0,5 | 111 | 34,1 | 269 | 3,2 | 7,9 |



RIVENDICAZIONI

1. Membrane porose di polimeri amorfi (per)fluorurati aventi una porosità compresa tra 5 e 500 nm, preferibilmente tra 20 e 100 nm, determinata mediante un microscopio elettronico a forza atomica.
2. Membrane porose di polimeri amorfi (per)fluorurati secondo la rivendicazione 1 in cui la distribuzione della dimensione media dei pori delle membrane è stretta avendo circa 80%-90% dei pori una dimensione che varia tra meno 5 nm e più 5 nm del valore del picco massimo della distribuzione.
3. Membrane porose di polimeri amorfi (per)fluorurati secondo le rivendicazioni 1-2 ottenibili dalla polimerizzazione:

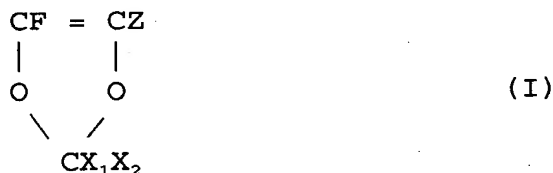
A) polimeri di uno o più monomeri aventi struttura

(II):

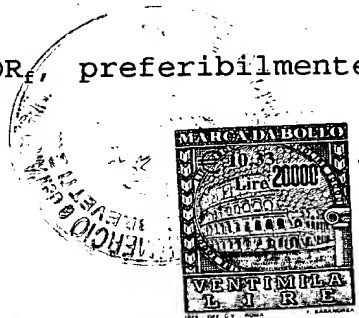


in cui: Y_1 e Y_2 sono scelti tra F, Cl, CF_3 , OR_f dove R_f è un radicale perfluoroalchilico $\text{C}_1\text{-C}_5$;

con uno o più comonomeri aventi le seguenti strutture:



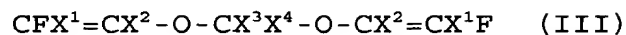
in cui: Z è scelto tra F, R_f , OR_f , preferibilmente



OR_f; R_f è un radicale perfluoroalchilico C₁-C₅; X₁ e

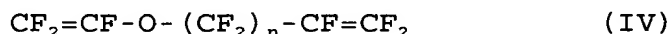
X₂ sono scelti tra F e CF₃;

bisvinilossimetani aventi struttura (III):



in cui X¹ e X², uguali o differenti tra di loro, sono F, Cl, preferibilmente F; X³ e X⁴, uguali o differenti tra di loro, sono F o CF₃;

dieni aventi struttura (IV):



dove n = 1-5, preferibilmente 1-2;

oppure

B) omopolimeri di monomeri aventi struttura (I) o (III) o (IV);

C) copolimeri di monomeri aventi struttura (I) o (III) o (IV);

4. Membrane porose di polimeri amorfi (per)fluorurati secondo la rivendicazione 3 in cui il copolimero è derivato dalle strutture (I) e (II) in cui Z=OR_f con R_f=CF₃, X₁, X₂, Y₁, Y₂=F.

5. Membrane porose di polimeri amorfi (per)fluorurati secondo le rivendicazioni 3-4 in cui la percentuale di diossolo avente struttura (I) è compresa tra il 40% e 90% in moli, preferibilmente tra il 50% e 85% in moli.

6. Membrane porose di polimeri amorfi (per)fluorurati secondo le rivendicazioni 3-5 in cui come diossolo avente

struttura (I) viene impiegato il 2,2,4-trifluoro-5-trifluorometossi-1,3-diossolo (TTD).

7. Membrane porose di polimeri amorfi (per)fluorurati secondo le rivendicazioni 3-6 in cui i monomeri aventi struttura (II) sono scelti tra tetrafluoroetilene, perfluoroalchilvinileteri (C_1-C_5), esafluoropropene, clorotrifluoroetilene, preferibilmente viene impiegato il tetrafluoroetilene (TFE).
8. Processo per ottenere le membrane porose di polimeri amorfi (per)fluorurati secondo le rivendicazioni 1-7 comprendente:
 - la preparazione a temperatura ambiente, compresa tra 15 e 25°C, di una soluzione del polimero amorfo in un solvente fluorurato; la viscosità della soluzione a 23°C essendo compresa tra 5 e 5000 cP (centipoise), preferibilmente 10-300 cP;
 - la soluzione viene stesa su un supporto inerte, preferibilmente con un coltello stratificatore a spessore definito;
 - si lascia evaporare ad una temperatura costante, preferibilmente uguale a quella di stesura, inferiore di 10-45°C rispetto alla temperatura di ebollizione del solvente, preferibilmente inferiore di 15-35°C, per un periodo di tempo tale da consentire una lenta evaporazione del solvente e la conseguente formazione all'interno del

film di pori aventi le dimensioni sopra indicate, detto periodo di tempo essendo compreso tra circa 1 e 10 giorni, preferibilmente tra 3 e 6 giorni.

9. Processo secondo la rivendicazione 8 in cui il solvente fluorurato ha preferibilmente una temperatura di ebollizione compresa tra 50 e 300°C, preferibilmente tra 50 e 150°C.
10. Processo secondo le rivendicazioni 8-9 in cui la concentrazione di polimero nella soluzione è compresa tra 1 e 20% in peso, preferibilmente tra 1 a 10% in peso.
11. Processo secondo le rivendicazioni 8-10 in cui il solvente fluorurato è scelto tra (per)fluoropolietteri (Galden®, Fomblin®, Krytox®, Demnum®), idrofluoropolietteri (H-Galden®), eteri fluorurati e perfluorurati Fluorinert® (serie FC e HFE) opzionalmente contenenti uno o più atomi di idrogeno nei terminali, perfluoroalcani.
12. Processo secondo le rivendicazioni 8-11 in cui il solvente fluorurato è scelto tra (per)fluoropolietteri contenenti le seguenti unità:
 - a) $-O(C_3F_6O)_{m'}(CFXO)_{n'}$ - dove l'unità (C_3F_6O) e $(CFXO)$ sono unità perfluoroossialchileniche statisticamente distribuite lungo la catena; m' ed n' sono interi tali da dare prodotti con punto di ebollizione in generale fra 60° e 300°C, preferibilmente 60-150°C, e m'/n' è compreso fra 5 e 40, quando n' è diverso da

0; X è uguale a F o CF₃; n' potendo anche essere 0;

b) $-O(C_2F_4O)_{p'}(CFXO)_{q'}-(C_3F_6O)_t$

dove p', q' e t' sono interi tali da dare prodotti con il punto di ebollizione indicato in a), p'/q' varia fra 5 e 0,3, preferibilmente 2,7-0,5; t' potendo essere 0 e q'/(q'+p'+t') minore o uguale 1/10 e il rapporto t'/p' è da 0,2 a 6;

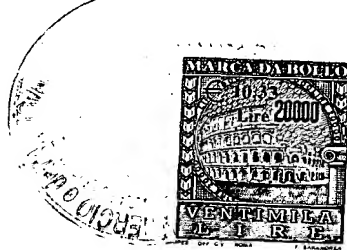
c) $-(CR_1R_2CF_2CF_2O)_n-$ in cui R₁, R₂, uguali o diversi tra loro sono H, F, perfluoroalchile C₁-C₃; n è un intero tale da dare prodotti con il punto di ebollizione indicato in a);

i terminali sono scelti fra -CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇, opzionalmente contenenti uno o due atomi di cloro, -CF₂H, -CFHCF₃.

13. Processo secondo la rivendicazione 12 in cui il solvente fluorurato è un diidrofluoropolietere di tipo b) in cui t' è uguale a 0, X=F o CF₃ ed entrambi i terminali sono -CF₂H; il punto di ebollizione essendo compreso tra 50 e 80°C.

14. Processo secondo le rivendicazioni 8-13 in cui la stesura della soluzione polimerica e l'evaporazione del solvente vengono effettuate a temperatura tra 10°C e 40°C ed utilizzando un solvente fluorurato avente temperatura di ebollizione tra 55 e 60°C.

15. Processo secondo le rivendicazioni 8-14 in cui il suppor-



to per la stesura del film polimerico è scelto tra: vetro/quarzo, polimetilmetacrilato, policarbonato, poliuretano, polistirene, supporti ceramici e metallici, fluoropolimeri termoplastici, preferibilmente vetro e poliuretano.

16. Uso delle membrane porose di polimeri amorfi (per)fluorurati secondo le rivendicazioni 1-7 in processi di separazione quali ultrafiltrazione, nanofiltrazione e come "membrane contactors".

Milano, 25 MAG. 1999

p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)

